

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000125

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0413809
Filing date: 23 December 2004 (23.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR2005/000125

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété Industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, enclosed in an oval-shaped line, which appears to read 'Martine PLANCHE'.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

26 bis rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

► N° Indigo 0 825 83 85 87

0 15 € TTC min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

REMISE DES PIÈCES
DATE

23 DEC 2004

LIEU 69 INPI LYON

Réservé à l'INPI

0413809

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI

23 DEC. 2004

Vos références pour ce dossier

(facultatif) R 04118

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*04

BR1

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 2 W / 030103

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

RHODIA SERVICES

Direction de la Propriété Industrielle
Centre de Recherche de Lyon BP 62
69192 Saint Fons
France

Confirmation d'un dépôt par télécopie

 N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Demande de brevet

Demande de certificat d'utilité

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande divisionnaire

Demande de brevet initiale

ou demande de certificat d'utilité initiale

Transformation d'une demande de
brevet européen Demande de brevet initiale

Date

Date

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé de fabrication de surfaces non tissées

4 DECLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISEPays ou organisation
Date N°Pays ou organisation
Date N°Pays ou organisation
Date N° S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

 Personne morale Personne physiqueNom
ou dénomination sociale

Rhodia Chimie

Prénoms

SAS

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

26 Quai Alphonse Le Gallo

Domicile
ou
siège

Rue

Code postal et ville Boulogne Billancourt Cedex

Nationalité

France

N° de téléphone (facultatif)

France

Adresse électronique (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

 S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »Remplir impérativement la 2^e page

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2**

BR2

REMISE DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
DATE	23 DEC 2004
LIEU	69 INPI LYON
N° D'ENREGISTREMENT	0413809
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 191203

[6] MANDATAIRE (s'il y a lieu)	
<p>Nom : Esson Prénom : Jean-Pierre Cabinet ou Société : Rhodia Services Direction de la Propriété Industrielle Nationalité : France N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel : 11065</p>	
Adresse	Rue : Centre de Recherches de Lyon BP 62
	Code postal et ville : 69 192 Saint Fons Cedex
Pays : France	
N° de téléphone (facultatif) : 04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif) : 04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif) :	
[7] INVENTEUR (S)	
<p>Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes</p> <p><input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)</p>	
[8] RAPPORT DE RECHERCHE	
<p>Établissement immédiat ou établissement différé</p> <p><input checked="" type="checkbox"/></p> <p>Choix à faire obligatoirement au dépôt (cf. Notice explicative Rubrique 8)</p>	
[9] RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
<p>Uniquement pour les personnes physiques</p> <p><input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence). AG</p>	
[10] SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS	
<p><input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences</p>	
<p>Le support électronique de données est joint</p> <p><input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/></p>	
<p>La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe</p>	
<p>Si vous avez utilisé l'imprimé «suite», indiquez le nombre de pages jointes</p>	

UNIQUEMENT POUR LES PERSONNES PHYSIQUES
 OUI
 NON
 SI JE SUIS LE PROPRIÉTAIRE

UNIQUEMENT POUR LA PROPRIÉTÉ
 OUI
 NON

Procédé de fabrication de surfaces non tissées

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de surfaces non tissées.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de surfaces non tissées par le procédé de filage direct en fondu de filaments continus disposés sous forme de 10 nappe.

Les surfaces non tissées sont très largement utilisées dans de nombreuses applications comme la réalisation de revêtements de surface, par exemple. Ces surfaces sont obtenues selon plusieurs procédés, tels que le procédé humide qui consiste à mettre 15 en suspension des fibres dans un liquide contenant avantageusement un produit permettant le liage. Ces fibres sont accueillies sur une surface collective pour réaliser une nappe qui est calandnée et séchée pour former la surface non tissée.

Un autre procédé également utilisé est appelé procédé par voie sèche. Ce procédé 20 consiste à former une nappe avec des fibres coupées, cardées et mises sous forme de voile puis la nappe est traitée pour lui donner de la cohésion. Par cette voie sèche, il est également possible de fabriquer des nappes à partir de fils ou filaments continus.

Toutefois, dans le cas de fils ou filaments continus, le procédé le plus utilisé est le 25 procédé de filage en voie fondue appelé « filage direct ».

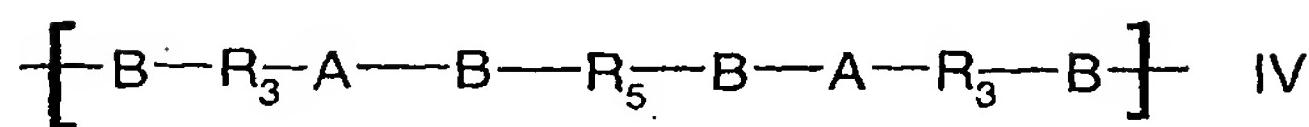
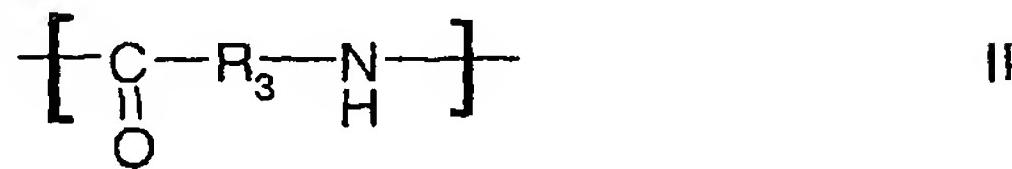
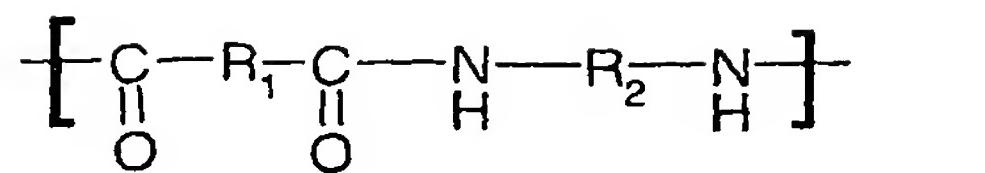
Ce procédé consiste à extruder un ou plusieurs polymères à travers une ou plusieurs filières pour obtenir plusieurs filaments qui seront étirés par des moyens pneumatiques et déposés sur une surface collectrice pour former une nappe. La cohésion de cette nappe 30 peut être obtenue selon différents procédés tels qu'imprégnation par une résine ou par thermoliaison. Dans ce cas, certains filaments sont fabriqués à partir d'un polymère de point de fusion ou ramollissement plus faible que ceux des autres filaments. La cohésion est alors obtenue par un traitement thermique de la nappe.

Pour obtenir une nappe présentant de bonnes propriétés et une bonne homogénéité, il est impératif d'une part d'obtenir une distribution régulière des filaments continus sur la surface collectrice et d'autre part que les filaments déposés présentent des 5 caractéristiques et des propriétés homogènes.

Dans les procédés de filage direct en continu, il peut être difficile de produire des filaments ou fils continus homogènes et une distribution régulière de ceux-ci. En effet, les filaments unitaires sortant de chaque trou de filière sont rassemblés en un fil multifilamentaire. Cette convergence des filaments est obtenue de manière pneumatique. 10 Toutefois, comme cela est précisé dans le brevet US 4758134, des charges électrostatiques sont générées sur les filaments produisant une dispersion de ceux-ci et empêchant un déroulement correct du procédé. Ce brevet propose pour limiter l'effet nuisible de ces charges électrostatiques, de travailler en atmosphère humide. Cette 15 solution présente également des inconvénients notamment quand les polymères utilisés sont sensibles à l'humidité, comme par exemple les polyamides.

Un des buts de la présente invention est, notamment, de remédier à ces inconvénients en proposant l'utilisation d'une composition à base de polymères thermoplastiques 20 présentant des propriétés permettant d'éviter l'effet perturbant des charges électrostatiques soit en évitant la génération de charges électrostatiques soit en permettant leur évacuation.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de fabrication de surfaces non-tissées par le filage direct en fondu de filaments à partir d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comportant chacune plusieurs orifices de filage, puis une alimentation des filaments obtenus dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments continus étirés, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières comprend au moins un polymère thermoplastique et au moins un additif modifiant polymériquement comprenant au moins des 25 50 75 90 100 125 150 175 200 225 250 275 300 325 350 375 400 425 450 475 500 525 550 575 600 625 650 675 700 725 750 775 800 825 850 875 900 925 950 975 1000 1025 1050 1075 1100 1125 1150 1175 1200 1225 1250 1275 1300 1325 1350 1375 1400 1425 1450 1475 1500 1525 1550 1575 1600 1625 1650 1675 1700 1725 1750 1775 1800 1825 1850 1875 1900 1925 1950 1975 2000 2025 2050 2075 2100 2125 2150 2175 2200 2225 2250 2275 2300 2325 2350 2375 2400 2425 2450 2475 2500 2525 2550 2575 2600 2625 2650 2675 2700 2725 2750 2775 2800 2825 2850 2875 2900 2925 2950 2975 3000 3025 3050 3075 3100 3125 3150 3175 3200 3225 3250 3275 3300 3325 3350 3375 3400 3425 3450 3475 3500 3525 3550 3575 3600 3625 3650 3675 3700 3725 3750 3775 3800 3825 3850 3875 3900 3925 3950 3975 4000 4025 4050 4075 4100 4125 4150 4175 4200 4225 4250 4275 4300 4325 4350 4375 4400 4425 4450 4475 4500 4525 4550 4575 4600 4625 4650 4675 4700 4725 4750 4775 4800 4825 4850 4875 4900 4925 4950 4975 5000 5025 5050 5075 5100 5125 5150 5175 5200 5225 5250 5275 5300 5325 5350 5375 5400 5425 5450 5475 5500 5525 5550 5575 5600 5625 5650 5675 5700 5725 5750 5775 5800 5825 5850 5875 5900 5925 5950 5975 6000 6025 6050 6075 6100 6125 6150 6175 6200 6225 6250 6275 6300 6325 6350 6375 6400 6425 6450 6475 6500 6525 6550 6575 6600 6625 6650 6675 6700 6725 6750 6775 6800 6825 6850 6875 6900 6925 6950 6975 7000 7025 7050 7075 7100 7125 7150 7175 7200 7225 7250 7275 7300 7325 7350 7375 7400 7425 7450 7475 7500 7525 7550 7575 7600 7625 7650 7675 7700 7725 7750 7775 7800 7825 7850 7875 7900 7925 7950 7975 8000 8025 8050 8075 8100 8125 8150 8175 8200 8225 8250 8275 8300 8325 8350 8375 8400 8425 8450 8475 8500 8525 8550 8575 8600 8625 8650 8675 8700 8725 8750 8775 8800 8825 8850 8875 8900 8925 8950 8975 9000 9025 9050 9075 9100 9125 9150 9175 9200 9225 9250 9275 9300 9325 9350 9375 9400 9425 9450 9475 9500 9525 9550 9575 9600 9625 9650 9675 9700 9725 9750 9775 9800 9825 9850 9875 9900 9925 9950 9975 10000 10025 10050 10075 10100 10125 10150 10175 10200 10225 10250 10275 10300 10325 10350 10375 10400 10425 10450 10475 10500 10525 10550 10575 10600 10625 10650 10675 10700 10725 10750 10775 10800 10825 10850 10875 10900 10925 10950 10975 11000 11025 11050 11075 11100 11125 11150 11175 11200 11225 11250 11275 11300 11325 11350 11375 11400 11425 11450 11475 11500 11525 11550 11575 11600 11625 11650 11675 11700 11725 11750 11775 11800 11825 11850 11875 11900 11925 11950 11975 12000 12025 12050 12075 12100 12125 12150 12175 12200 12225 12250 12275 12300 12325 12350 12375 12400 12425 12450 12475 12500 12525 12550 12575 12600 12625 12650 12675 12700 12725 12750 12775 12800 12825 12850 12875 12900 12925 12950 12975 13000 13025 13050 13075 13100 13125 13150 13175 13200 13225 13250 13275 13300 13325 13350 13375 13400 13425 13450 13475 13500 13525 13550 13575 13600 13625 13650 13675 13700 13725 13750 13775 13800 13825 13850 13875 13900 13925 13950 13975 14000 14025 14050 14075 14100 14125 14150 14175 14200 14225 14250 14275 14300 14325 14350 14375 14400 14425 14450 14475 14500 14525 14550 14575 14600 14625 14650 14675 14700 14725 14750 14775 14800 14825 14850 14875 14900 14925 14950 14975 15000 15025 15050 15075 15100 15125 15150 15175 15200 15225 15250 15275 15300 15325 15350 15375 15400 15425 15450 15475 15500 15525 15550 15575 15600 15625 15650 15675 15700 15725 15750 15775 15800 15825 15850 15875 15900 15925 15950 15975 16000 16025 16050 16075 16100 16125 16150 16175 16200 16225 16250 16275 16300 16325 16350 16375 16400 16425 16450 16475 16500 16525 16550 16575 16600 16625 16650 16675 16700 16725 16750 16775 16800 16825 16850 16875 16900 16925 16950 16975 17000 17025 17050 17075 17100 17125 17150 17175 17200 17225 17250 17275 17300 17325 17350 17375 17400 17425 17450 17475 17500 17525 17550 17575 17600 17625 17650 17675 17700 17725 17750 17775 17800 17825 17850 17875 17900 17925 17950 17975 18000 18025 18050 18075 18100 18125 18150 18175 18200 18225 18250 18275 18300 18325 18350 18375 18400 18425 18450 18475 18500 18525 18550 18575 18600 18625 18650 18675 18700 18725 18750 18775 18800 18825 18850 18875 18900 18925 18950 18975 19000 19025 19050 19075 19100 19125 19150 19175 19200 19225 19250 19275 19300 19325 19350 19375 19400 19425 19450 19475 19500 19525 19550 19575 19600 19625 19650 19675 19700 19725 19750 19775 19800 19825 19850 19875 19900 19925 19950 19975 20000 20025 20050 20075 20100 20125 20150 20175 20200 20225 20250 20275 20300 20325 20350 20375 20400 20425 20450 20475 20500 20525 20550 20575 20600 20625 20650 20675 20700 20725 20750 20775 20800 20825 20850 20875 20900 20925 20950 20975 21000 21025 21050 21075 21100 21125 21150 21175 21200 21225 21250 21275 21300 21325 21350 21375 21400 21425 21450 21475 21500 21525 21550 21575 21600 21625 21650 21675 21700 21725 21750 21775 21800 21825 21850 21875 21900 21925 21950 21975 22000 22025 22050 22075 22100 22125 22150 22175 22200 22225 22250 22275 22300 22325 22350 22375 22400 22425 22450 22475 22500 22525 22550 22575 22600 22625 22650 22675 22700 22725 22750 22775 22800 22825 22850 22875 22900 22925 22950 22975 23000 23025 23050 23075 23100 23125 23150 23175 23200 23225 23250 23275 23300 23325 23350 23375 23400 23425 23450 23475 23500 23525 23550 23575 23600 23625 23650 23675 23700 23725 23750 23775 23800 23825 23850 23875 23900 23925 23950 23975 24000 24025 24050 24075 24100 24125 24150 24175 24200 24225 24250 24275 24300 24325 24350 24375 24400 24425 24450 24475 24500 24525 24550 24575 24600 24625 24650 24675 24700 24725 24750 24775 24800 24825 24850 24875 24900 24925 24950 24975 25000 25025 25050 25075 25100 25125 25150 25175 25200 25225 25250 25275 25300 25325 25350 25375 25400 25425 25450 25475 25500 25525 25550 25575 25600 25625 25650 25675 25700 25725 25750 25775 25800 25825 25850 25875 25900 25925 25950 25975 26000 26025 26050 26075 26100 26125 26150 26175 26200 26225 26250 26275 26300 26325 26350 26375 26400 26425 26450 26475 26500 26525 26550 26575 26600 26625 26650 26675 26700 26725 26750 26775 26800 26825 26850 26875 26900 26925 26950 26975 27000 27025 27050 27075 27100 27125 27150 27175 27200 27225 27250 27275 27300 27325 27350 27375 27400 27425 27450 27475 27500 27525 27550 27575 27600 27625 27650 27675 27700 27725 27750 27775 27800 27825 27850 27875 27900 27925 27950 27975 28000 28025 28050 28075 28100 28125 28150 28175 28200 28225 28250 28275 28300 28325 28350 28375 28400 28425 28450 28475 28500 28525 28550 28575 28600 28625 28650 28675 28700 28725 28750 28775 28800 28825 28850 28875 28900 28925 28950 28975 29000 29025 29050 29075 29100 29125 29150 29175 29200 29225 29250 29275 29300 29325 29350 29375 29400 29425 29450 29475 29500 29525 29550 29575 29600 29625 29650 29675 29700 29725 29750 29775 29800 29825 29850 29875 29900 29925 29950 29975 30000 30025 30050 30075 30100 30125 30150 30175 30200 30225 30250 30275 30300 30325 30350 30375 30400 30425 30450 30475 30500 30525 30550 30575 30600 30625 30650 30675 30700 30725 30750 30775 30800 30825 30850 30875 30900 30925 30950 30975 31000 31025 31050 31075 31100 31125 31150 31175 31200 31225 312



Dans lesquelles :

R₁, R₂, R₃, R₄ différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone
 5 R₅ représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200.000.
 A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement
 10 Et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

Le procédé de fabrication des filaments peut comprendre une alimentation de chaque filament dans le dispositif d'étrage pneumatique ou une convergence de groupes de filaments pour former plusieurs fils multifilamentaires qui sont alimentés dans le dispositif d'étrage pneumatique puis disposés sur une surface réceptrice pour former une nappe.
 15

Comme les filaments sont réalisés en une composition polymérique présentant des propriétés permettant soit d'éviter la formation de charges électrostatiques soit de favoriser leur évacuation, les charges électrostatiques éventuellement générées à la 20 surface des filaments entre la filière et l'étape de mise sous forme de nappe sont évacuées très rapidement. Ainsi, les filaments restent parallèles entre eux et peuvent être entraînés dans tout le dispositif avant la mise sous forme de nappe sans dispersion et déviation de leur chemin de défilement.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la concentration en additif polymérique modifiant dans la composition est comprise entre 1 % et 30 % en poids par rapport au poids de composition totale, avantageusement entre 1 % et 15 % en poids.

L'additif polymérique modifiant de l'invention comprend avantageusement une structure thermoplastique, de préférence de nature similaire à la structure du polymère thermoplastique de la composition, et une structure comprenant des chaînes polyoxyalkylènes. La structure thermoplastique peut être une structure polyester ou polyamide.

Comme polyesters convenables comme additifs polymériques modifiants pour le procédé de l'invention ont peut citer les copolyesters obtenus par polymérisation de monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkylénediol.

Comme polyamides convenables comme additifs polymériques modifiants de l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines ou lactames usuels. Toutefois, des monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels.. Ces monomères présente avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles que par exemple, des fonctions amines, acides ou hydroxyles.

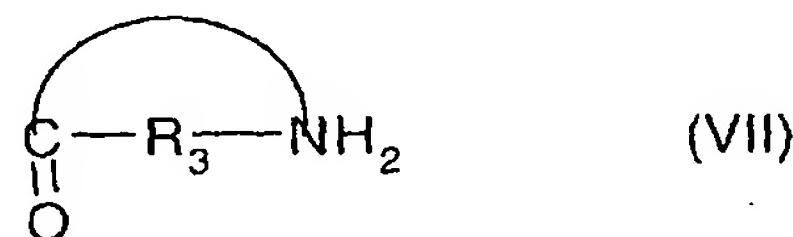
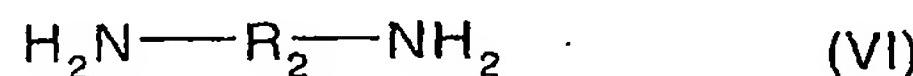
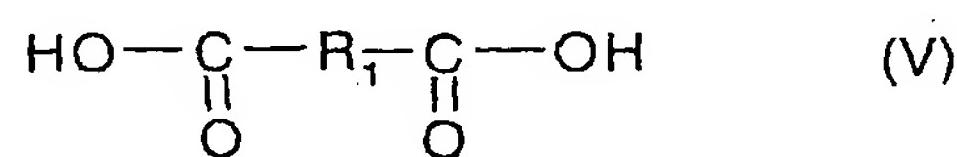
De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appellation JEFFAMINES.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif polymérique modifiant est, avantageusement, un copolyamide comprenant des unités recurrentes présentant des chaînes polyoxyalkylènes permettant une modification de la capacité des polyamides à se charger électrostatiquement et d'évacuer les charges électrostatiques éventuellement formées.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'additif polymérique modifiant présente une viscosité en fondu plus faible que celle du polymère thermoplastique formant la matrice de la composition. Ainsi, lors de la fusion et du filage de la composition, l'additif ~~modifiant~~ ^{modifiant} et son rôle illustré. Cela améliore en surface modifiée les propriétés de surface et en améliore également la durabilité de la surface des fibres.

Dans les formules ci-dessus, l'unité récurrente de formule I correspond au produit de la réaction de polymérisation entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téraphthalique, l'acide isophthalique, l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxyliène diamine ou leurs mélanges. Cette liste n'a pas un caractère exhaustif et d'autres diacides ou diamines peuvent être utilisés.

L'unité récurrente de formule II correspond au produit de polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque ou leur mélanges. De même, cette liste n'a pas de caractère exhaustif et d'autres lactames ou aminoacides peuvent être utilisés. Les additifs conformes à l'invention sont obtenus par polymérisation d'un mélange de monomères correspondant aux formules générales suivantes :



Dans lesquelles :

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$, différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

R_5 représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.
B représente les fonctions COOH , NH_2 ou OH .

Pour contrôler la viscosité en fondue de l'additif et limiter sa réactivité dans le mélange avec le polymère thermoplastique, la polymérisation est mise en œuvre en présence de

composés monofonctionnels, limiteur de la longueur des chaînes, selon les procédés connus de fabrication de polymères. Comme composés monofonctionnels, on peut citer les acides monofonctionnels, les amines monofonctionnelles. Ainsi, l'acide acétique, l'acide propionique, le tritertiobutyle, la benzyl amine sont des composés préférés.

5

Avantageusement, la concentration pondérale des monomères de formule VIII dans le mélange de monomères est comprise entre 1 et 20 % en poids de l'ensemble des monomères, avantagereusement entre 1% et 10%.

10 Des polyamides répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

15 Les polyamides thermoplastiques peuvent également être obtenus par polymérisation d'une diamine telle que l'hexaméthylène diamine avec un diacide tel que l'acide adipique en présence ou non d'un catalyseur selon les procédés de polymérisation classiques mis en œuvre pour la fabrication du polyamide 6.6, par exemple. Selon l'invention, le monomère polyoxyalkylène diamine est ajouté dans le milieu de polymérisation, soit en début avec les monomères diamines, diacides ou le sel formé par les monomères

20 diacides et diamines ou au cours du procédé de polymérisation comme par exemple, avant ou pendant l'étape de mise sous vide du polymère pour obtenir le degré de polymérisation souhaité.

Comme polymères thermoplastiques convenables, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolyamides, le polyamide 12, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, leurs mélanges et copolyesters.

La composition peut comprendre d'autres composants usuellement utilisés dans la fabrication des fils ou fibres tels que les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, des cires.

Les compositions de l'invention sont obtenues par mélange du polymère hydrogénogénique avec l'additif polymérique modifiant et éventuellement d'autres additifs ayant des propriétés utiles pour la réalisation de ceux ayant les propriétés visées au point 1. Ces compositions peuvent être utilisées dans les domaines visés au point 1.

jonc. Ce jonc est ensuite coupé pour obtenir des granulés de taille et poids désirés. Ces granulés sont utilisés et alimentés, après éventuellement un séchage, dans l'installation de filage et de fabrication des surfaces non tissées.

Toutefois, sans sortir du cadre de l'invention, il est également possible d'ajouter 5 l'additif polymérique modifiant pur ou sous forme de solution concentrée dans un polymère hôte (mélange-maître), dans le polymère thermoplastique fondu juste avant l'alimentation dans la filière de filage du non-tissé.

Les articles non tissés formés à partir des compositions en polymères 10 thermoplastiques sont produits par un procédé classique consistant à extruder la composition polymérique fondue à travers une ou plusieurs filières pour former un ensemble de filaments. De tels procédés sont notamment décrits dans les brevets américains 3968307; 4052146, 4406850, 4424257, 4424258, 4830904, 5534339, 15 5783503, 5895710, 6074590 et 6207276. Les filaments sont étirés pneumatiquement et déposés sur une surface collective pour former une nappe. La liaison des filaments de la nappe est réalisée par tous moyens connus.

Avec les compositions de l'invention, les filaments sortant des filières restent parallèles entre eux et peuvent être déposés après étirage sur la surface de manière homogène et avec une distribution régulière. En effet, on n'observe aucune répulsion entre les filaments et donc aucune déviation de la direction de défilement des filaments ni adhérence aux 20 parois métalliques de l'installation.

Selon l'invention, les filaments peuvent présenter des formes de section très variées.

En outre, il est possible, sans sortir du cadre de l'invention, de réaliser des filaments 25 en différents polymères thermoplastiques, notamment des filaments bicomposants. Dans ce cas, l'un des polymères thermoplastiques doit être un polymère présentant une structure conforme à l'invention.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration uniquement et sans aucun caractère 30 limitatif.

Exemple 1 comparatif

La fabrication d'un polyamide PA 6,6 est réalisée en ajoutant dans un réacteur de polymérisation 3149 g de Sel Nylon sec (sel obtenu par réaction stoechiométrique entre une molécule d'acide adipique et une molécule d'hexaméthylène diamine) dans 2941 g d'eau avec 0,21 g de poudre d'acétate de cuivre monohydraté pur, 7,56 g de poudre de bromure de potassium à 99,5 % de pureté en poids, 3,96 g d'acide phénylphosphonique à 98 % de pureté en poids.

Ce mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 112°C : la pression autogène de 1,2 bar absolu est ensuite régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de concentration jusqu'à l'obtention d'une température de 120°C.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 215°C sans distillation d'eau. A cette température, la pression autogène atteint une valeur de 17,5 bar absolu et est régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de distillation sous pression jusqu'à l'obtention d'une température de 230°C. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint une valeur de 220°C pendant cette phase de distillation sous pression, on ajoute 13,6 g d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane à 5 % en poids.

Lorsque la température de 230°C est atteinte, la pression est diminuée jusqu'à la pression atmosphérique pendant une phase de décompression au terme de laquelle la température du mélange réactionnel atteint la valeur de 275°C.

Le mélange réactionnel est maintenu à 275°C en phase de finition pendant 10 minutes : le polymère est ensuite coulé sous forme d'un jonc, refroidi et granulé par coupe des joncs.

L'indice de viscosité du polymère A obtenu, déterminé à partir des granulés, est de 25 140 ml/g. Il est déterminé par la mise en œuvre de la méthode normalisée ISO EN 307.

Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 76 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme (50/50 en volume). Ce polymère est appelé polymère A..

Exemple 2 : fabrication d'un additif I conforme à l'invention

On fabrique un copolymère à base de polyamide 6,6 à partir de 240.2 g d'une solution aqueuse d'un sel d'hexaméthylène diammonium concentré à 64% en poids et à laquelle sont ajoutés :

- 5 6 mg d'antimousse
- 12.945g de Jeffamine ED 600 (commercialisée par la société Huntsmann)
- 3.453g d'acide adipique.
- 0.345 g d'acide acétique.

Le polyamide est fabriqué selon le procédé standard de polymérisation comprenant une étape de concentration de la solution suivie d'une étape de polycondensation dans un réacteur autoclave agité, avec une phase d'environ 47 min de distillation sous un palier en pression de 17,5 bars pour laquelle la température finale est de 250 °C, une phase de décompression d'environ 36 min de 17,5 bars à 1 bar à température finale de 273 °C et une phase de finition d'environ 20 min pour laquelle la température finale est de 272 °C.

- 15 On obtient un copolymère à base de PA6,6 d'indice de viscosité de 73 ml/g

Exemple 3 : fabrication d'un additif II conforme à l'invention

- 20 On fabrique un copolymère à base de polyamide 6,6 à partir de 240.2g d'une solution aqueuse d'un sel d'hexaméthylène diammonium concentré à 64% en poids et à laquelle sont ajoutés :
 - 5 mg d'antimousse
 - 0.6962g d'hexaméthylène diamine (solution dans l'eau à 32.4% en poids)
 - 0.9216g d'acide adipique
 - 0.345g d'acide acétique 100%.

25 Le polyamide est fabriqué selon le procédé suivant dans un réacteur autoclave agité: une étape de concentration de la solution suivie d'une étape de polycondensation, avec une phase d'environ 47min de distillation sous un palier à une pression de 17,5 bars pour laquelle la température finale est de 250 °C. La polymérisation est continuée par une phase de décompression de 17.5 bars à 1 bar qui est interrompue à 10 bars afin d'introduire 18.5g d'une solution aqueuse de Jeffamine ED 30

2003 (commercialisée par la société Huntsmann) à 70% en poids dans l'eau, la température masse est maintenue à 260°C. Après cet ajout la décompression est achever, la phase de décompression dure environ 50 minutes, la température finale est de 272 °C. La phase de finition dure environ 20 min, la température finale est de 272°C.

- 35 On obtient un copolymère à base de PA6-6 d'indice de viscosité de 72 ml/g .

Exemple 4

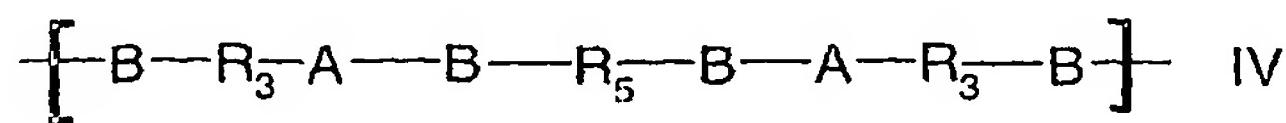
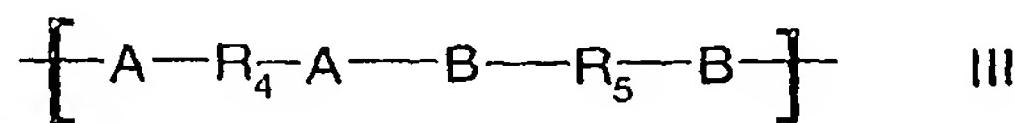
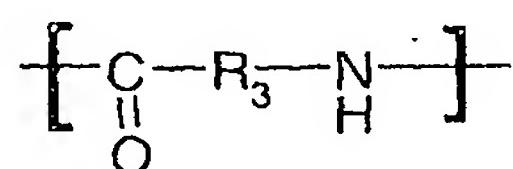
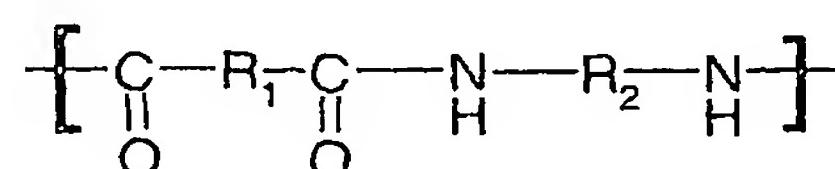
- Des essais de réalisation de fabrication de fibres ou fils ont été réalisés en utilisant le polymère A de l'exemple 1 sans additif conforme à l'invention et avec des concentrations différentes des additifs I et II décrits dans les exemples 2 et 3, comme indiqué dans le tableau 1 ci-dessous. Dans ces exemples l'additif I ou II est ajouté au polymère A dans une extrudeuse monovis et extrudé sous forme de jonc pour former des granulés par découpe des joncs, selon les techniques connues.
- Les compositions ou polymère ainsi obtenus sont respectivement séchés puis refondus à 295°C et extrudés à travers une filière comprenant 34 trous de 0,23 mm de diamètre. La vitesse de la composition dans les trous de filière est de 19,4 m/min. Les filaments sont refroidis en sortie de filière par une soufflerie d'air froid. Les filaments sont aspirés dans un système d'aspiration constitué par un pistolet de lancement habituellement utilisé dans les procédés de filage. Les filaments sont évacués de ce pistolet à une vitesse de 4000 m/min. Les filaments subissent un taux d'étrage de 200 environ.
- Pour contrôler et déterminer si les filaments sortant du pistolet sont chargés électrostatiquement, le jet de filaments est dirigé verticalement sur la surface d'un carton incliné à environ 45° par rapport à la verticale. L'accrochage de filaments à la surface du carton et la répulsion des fils entre eux sont des indices de la présence de charges électrostatiques.
- Le champ électrostatique présent à proximité du jet de filaments sortant du pistolet est également déterminé en positionnant un staticmeter (appareil commercialisé sous la dénomination Staticmeter model 212 par la société ELECTRO-TECH SYSTEMS Inc Glenside USA), à environ 3 cm (1 pouce) de l'axe du jet de filaments. Cet appareil est soit relié à la terre soit non relié. Des mesures sont effectuées dans les deux configurations. L'absence de charges électrostatique se traduit par un champ électrostatique voisin de zéro.
- Les résultats obtenus avec les compositions de l'invention et un polyamide sans additif sont indiqués dans le tableau ci-dessous

Essai	Composition		Résultat Staticmeter kV/inch
	Polymère de base	Additifs polymériques modifiant (% en poids)	
4A comparatif	Polymère A de l'exemple 1		6 / 10
4B	Polymère A de l'exemple 1	5 % de l'additif de l'exemple 2	2 / 4
4C	Polymère A de l'exemple 1	2 % de l'additif de l'exemple 3	1 / 3
4D	Polymère A de l'exemple 1	5 % de l'additif de l'exemple 3	- 1 / 1.5
4E	Polymère A de l'exemple 1	8 % de l'additif de l'exemple 3	- 1.5 / 0.5

En outre, aucune adhérence aux parois métalliques ou à la surface du carton n'a été constatée pour les essais de l'invention contrairement à l'essai 4A comparatif.

Revendications

5 1. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments à partir d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments obtenus, caractérisé en ce
10 que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend au moins un polymère thermoplastique et au moins un additif polymérique modifiant polymère comprenant au moins des unités récurrentes de formules générales suivantes :



15

Dans lesquelles :

R₁, R₂, R₃, R₄ différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone

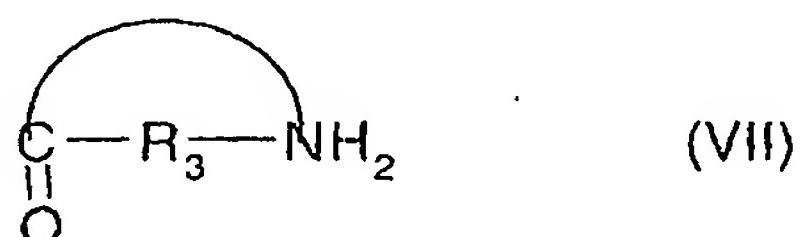
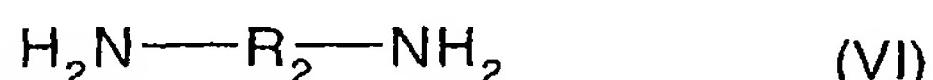
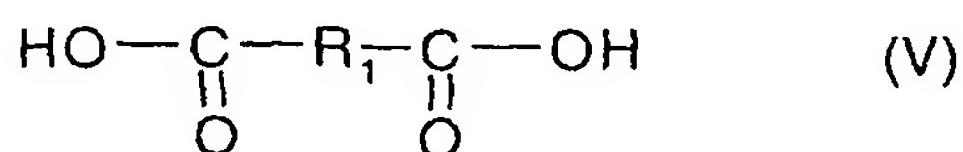
R₅ représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

II. E désigne cette composition à base de polymères et d'additif polymérique

III. G désigne

Et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

- 5 2. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est présent dans la composition à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 30 % de la composition totale.
- 10 3. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est présent dans la composition à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 15 % de la composition totale.
- 15 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est obtenu par polymérisation des monomères de formules suivantes :



Dans lesquelles :

- R₁, R₂, R₃, différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone
- R₅ représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.
- B représente les fonctions COOH, NH₂ ou OH,
- en présence d'un composé monofonctionnel limiteur de chaîne.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le limiteur de chaîne est choisi dans le groupe comprenant les acides monofonctionnels, les amines monofonctionnels.

5

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les composés monofonctionnels sont choisis dans le groupe comprenant l'acide acétique, l'acide propionique, le tritertiobutyle, la benzyl amine.

10 7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le monomère de formule VIII est présent à une concentration pondérale comprise entre 1 % et 20 % dans le mélange de monomères de formules V et/ou VI et/ou et de monomères VIII.

15 8. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 7 ou 8, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule I est obtenue par réaction entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téraphthalique, l'acide isophthalique, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxylinène diamine.

20

9. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 7, 8 ou 9, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule II est obtenu par polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque .

25

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition comprend des additifs choisis dans le groupe comprenant les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement telles que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, les édulcorants.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est mélangé avec le polymère thermoplastique avant extrusion sous forme de jonc et découpe desdits jonc sous forme de granulés.
- 5 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif polymérique modifiant est mélangé avec le polymère thermoplastique avant introduction dans la filière de filage.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000125

International filing date: 20 January 2005 (20.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0400606
Filing date: 22 January 2004 (22.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 March 2005 (30.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



PCT/FR2005/000125

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is enclosed in an oval border.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

22 JAN 2004

69 INPI LYON

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

0400606

LIEU

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI

22 JAN. 2004

Vos références pour ce dossier
(facultatif) R 04009

Confirmation d'un dépôt par télécopie

N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet



Demande de certificat d'utilité



Demande divisionnaire



Demande de brevet initiale



ou demande de certificat d'utilité initiale



Transformation d'une demande de
brevet européen Demande de brevet initiale



N°

Date / / /

N°

Date / / /

Date / / /

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé de fabrication de surfaces non tissées

**4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE**

Pays ou organisation

Date / / /

N°

Pays ou organisation

Date / / /

N°

Pays ou organisation

Date / / /

N°

S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

5 DEMANDEUR

S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

Nom ou dénomination sociale

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES

Prénoms

Forme juridique

SAS

N° SIREN

1

Code APE-NAF

1

Adresse

Rue

Avenue Ramboz

Code postal et ville

69190 Saint Fons

Pays

FRANCE

Nationalité

Française

N° de téléphone (facultatif)

04 72 89 69 52

N° de télécopie (facultatif)

04 72 89 69 68

Adresse électronique (facultatif)

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 27 JAN 2004 LIEU 69 INPI LYON 0400606 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W /260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 04009
1 MANDATAIRE		
Nom		ESSON
Prénom		Jean-Pierre
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		07046
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon BP 62
	Code postal et ville	69192 SAINT FONS CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 72 89 69 52
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 72 89 69 68
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		
2 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
3 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Etablissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques
		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
4 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
5 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du demandeur)</i>		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

Procédé de fabrication de surfaces non tissées

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de fabrication de surfaces non tissées.

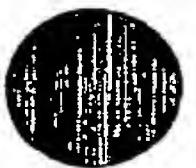
Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication de surfaces non tissées par le procédé de filage direct en fondu de filaments continus disposés sous forme de 10 nappe.

Les surfaces non tissées sont très largement utilisées dans de nombreuses applications comme la réalisation de revêtements de surface, par exemple. Ces surfaces sont obtenues selon plusieurs procédés, tels que le procédé humide qui consiste à mettre 15 en suspension des fibres dans un liquide contenant avantageusement un produit permettant le liage. Ces fibres sont accueillies sur une surface collective pour réaliser une nappe qui est calandnée et séchée pour former la surface non tissée.

Un autre procédé également utilisé est appelé procédé par voie sèche. Ce procédé 20 consiste à former une nappe avec des fibres coupées, cardées et mises sous forme de voile puis la nappe est traitée pour lui donner de la cohésion. Par cette voie sèche, il est également possible de fabriquer des nappes à partir de fils ou filaments continus.

Toutefois, dans le cas de fils ou filaments continus, le procédé le plus utilisé est le 25 procédé de filage en voie fondue appelé « filage direct ».

Ce procédé consiste à extruder un ou plusieurs polymères à travers une ou plusieurs filières pour obtenir plusieurs filaments qui seront étirés par des moyens pneumatiques et déposés sur une surface collectrice pour former une nappe. La cohésion de cette nappe 30 peut être obtenue selon différents procédés tels que imprégnation par une résine ou par thermoliaison. Dans ce cas, certains filaments sont fabriqués à partir d'un polymère de point de fusion ou ramollissement plus faible que ceux des autres filaments. La cohésion est alors obtenue par un traitement thermique de la nappe.



Pour obtenir une nappe présentant de bonnes propriétés et une bonne homogénéité, il est impératif d'une part d'obtenir une distribution régulière des filaments continus sur la surface collectrice et d'autre part que les filaments déposés présentent des caractéristiques et des propriétés homogènes.

Dans les procédés de filage direct en continu, il peut être difficile de produire des filaments ou fils continus homogènes et une distribution régulière de ceux-ci. En effet, les filaments unitaires sortant de chaque trou de filière sont rassemblés en un fil multifilamentaire. Cette convergence des filaments est obtenue de manière pneumatique. Toutefois, comme cela est précisé dans le brevet US 4758134, des charges électrostatiques sont générées sur les filaments produisant une dispersion de ceux-ci et empêchant un déroulement correct du procédé. Ce brevet propose pour limiter l'effet nuisible de ces charges électrostatiques, de travailler en atmosphère humide. Cette solution présente également des inconvénients notamment quand les polymères utilisés sont sensibles à l'humidité, comme par exemple les polyamides.

Un des buts de la présente invention est, notamment, de remédier à ces inconvénients en proposant l'utilisation d'une composition à base de polymères thermoplastiques présentant des propriétés conductrices de l'électricité permettant d'éviter l'effet perturbant des charges électrostatiques.

A cet effet, la présente invention propose un procédé de fabrication de surfaces non-tissées par le filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comportant chacune plusieurs orifices de filage, puis une alimentation des filaments obtenus dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments continus étirés, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières présente une conductivité électrique volumétrique supérieure ou égale à 1.10^{-9} S/cm, de préférence comprise entre 5.10^{-9} S/cm et 5.10^{-8} S/cm.

Le procédé de fabrication des filaments peut comprendre une alimentation de chaque filière à partir d'un dispositif alimenteur continu ou une correspondance d'alimentation de chaque filière à partir d'un dispositif alimenteur continu. Le dispositif alimenteur continu peut être un dispositif alimenteur continu à filage continu ou un dispositif alimenteur continu à filage discontinu.

Comme les filaments sont réalisés en une composition polymérique électriquement conductrice, les charges électrostatiques générées à la surface des filaments entre la filière et l'étape de mise sous forme de nappe sont évacuées très rapidement. Ainsi, les filaments restent parallèles entre eux et peuvent être entraînés dans tout le dispositif 5 avant la mise sous forme de nappe sans dispersion et déviation de leur chemin de défilement.

Par polymère ou composition conducteur, il faut comprendre des polymères ou compositions qui présentent une structure ou des composants conférant une conductivité électrique plus élevée que celle des polymères ou compositions non modifiées. Toutefois, 10 le niveau de la conductivité reste faible et permet notamment l'évacuation des charges électrostatiques qui peuvent se former lors de la mise en forme de ces polymères ou compositions.

Les polymères thermoplastiques convenables pour l'invention sont avantageusement des polymères thermoplastiques appartenant à la famille des polyamides et polyesters.

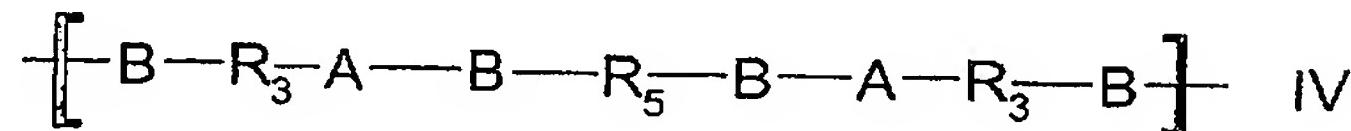
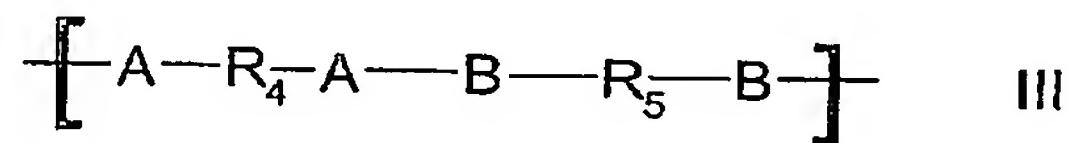
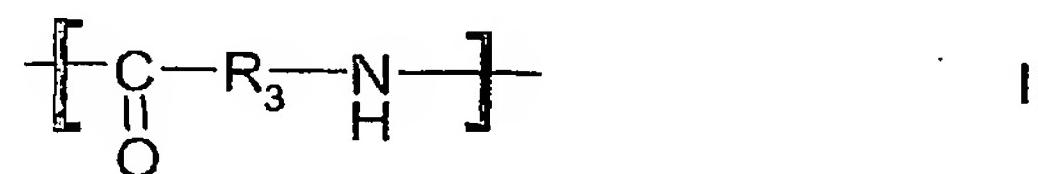
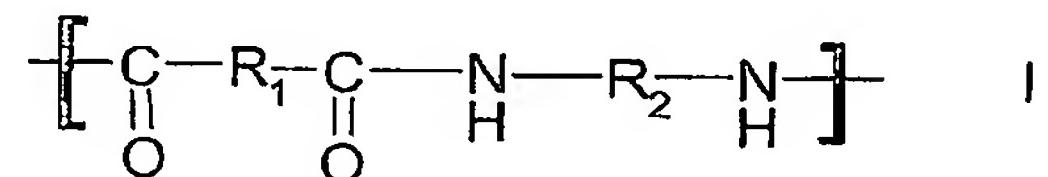
15 Comme polyesters convenables pour le procédé de l'invention ont peut citer les copolysters conducteurs obtenus par polymérisation de monomères diacides et diols, les diols étant constitués par un mélange d'alkylenediols tels que le glycol, le butanediol ou le propanediol, avec un polyoxyalkylénediol.

Comme polyamides thermoplastiques convenables pour notamment, le premier mode 20 de réalisation l'invention, on peut citer les copolyamides obtenus par polymérisation de monomères diacides, diamines, ou lactames usuels. Toutefois, des monomères présentant une structure particulière sont ajoutés aux monomères usuels.. Ces monomères présente avantageusement des ponts éther dans leur structure et sont de préférence des composés contenant une chaîne polyoxyalkylène et présentant des 25 fonctions terminales réactives avant les fonctions des autres monomères, telles que par exemple, des fonctions amines, acides ou hydroxyles.

De tels composés comprenant des fonctions amines sont notamment commercialisés par la société HUNTSMAN sous l'appellation JEFFAMINES.

Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le polymère 30 thermoplastique est, avantageusement, un copolyamide comprenant des unités recurrentes présentant des chaînes polyoxyalkylènes permettant d'obtenir une augmentation de la conductivité électrique des polyamides usuels tels que le polyamide 66 ou le polyamide 6.

Ainsi, le polymère thermoplastique du premier mode de réalisation de l'invention est un copolyamide comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales suivantes :



5

Dans lesquelles :

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ différents ou identiques représentent des chaînes hydrocarbonées

10 aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques comprenant de 2 à 18 atomes de carbone
 R_5 représente un radical polyéther de poids moléculaire compris entre 400 et 200 000.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B
représente NH ou O et inversement,

et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au
15 moins une des unités récurrentes III ou IV.

L'unité récurrente de formule I correspond au produit de la réaction de polymérisation entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téraphthalique, l'acide isophthalique, l'acide décanoïque, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxyliène diamine ou leurs mélanges.
20 Cette liste n'a pas un caractère exhaustif et d'autres diacides ou diamines peuvent être utilisés.

L'unité récurrente de formule II correspond au produit de polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque ou leur mélanges. De même, cette liste n'a pas de caractère exhaustif et d'autres lactames ou aminoacides peuvent être utilisés.

5

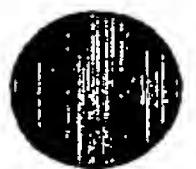
Avantageusement, la concentration pondérale des unités récurrentes de formule III ou/et IV est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de l'ensemble des unités récurrentes ou de la masse de polymère.

Des polyamides conducteurs répondant à la définition ci-dessus sont décrits, par 10 exemple, dans la demande de brevet WO 94/23101. Ces polyamides sont obtenus en utilisant notamment comme monomère principal et usuel des lactames ou aminoacides tels que par exemple, le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque.

Les polyamides thermoplastiques conducteurs peuvent également être obtenus par 15 polymérisation d'une diamine telle que l'hexaméthylène diamine avec un diacide tel que l'acide adipique en présence ou non d'un catalyseur selon les procédés de polymérisation classiques mis en œuvre pour la fabrication du polyamide 6.6, par exemple. Selon l'invention, le monomère polyoxyalkylène diamine est ajouté dans le milieu de polymérisation, soit en début avec les monomères diamines, diacides ou le sel formé par 20 les monomères diacides et diamines ou au cours du procédé de polymérisation comme par exemple, avant ou pendant l'étape de mise sous vide du polymère pour obtenir le degré de polymérisation souhaité.

Dans ce premier mode de réalisation, la composition comprenant comme composant majoritaire ou unique, le polymère thermoplastique conducteur. Bien entendu, les additifs 25 usuels peuvent être présents, comme les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants, ou analogues.

Dans un second mode de réalisation de l'invention, la composition à base de polymère thermoplastique comprend un polymère thermoplastique et un additif permettant 30 d'améliorer la conductivité électrique de la composition. Cet additif comprend dans sa structure au moins une chaîne polyoxyalkylène. Cet additif sera appelé dans la suite du texte additif conducteur pour plus de clarté et de concision.



L'additif conducteur du second mode de réalisation est avantageusement, un composé constitué par au moins :

- Un bloc thermoplastique et
- Au moins un bloc polyoxyalkylène

5 Plus précisément ce composé comprend :

- Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :
Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

10

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et

- Au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémité réactives du bloc de polymère thermoplastique

15

Ce composé conducteur est notamment décrit dans la demande de brevet internationale WO 03/002668.

Ainsi ce composé comprend un bloc de polymère thermoplastique et au moins un bloc de polyoxyalkylène.

20

- le bloc de polymère thermoplastique comprend :

- une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

25

et/ou

- une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur

- le ou les blocs de polyoxyalkylène sont reliés à au moins une partie des extrémités libres du bloc de polymère thermoplastique de la façon suivante :

- au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et dont l'extrémité duquel la fonctionnalité est reliée à l'extrémité de cette dernière

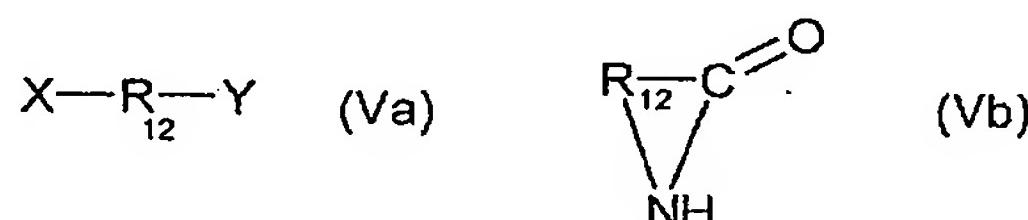
30

➤ au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyalkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs de polyoxyalkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

Ce composé a dans un mode de réalisation préféré, une structure de polyamide étoile.

Ce polyamide étoile est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

10 a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
b) des monomères de formules générales (Va) et/ou (Vb) suivantes :



c) le cas échéant des monomères de formule générale (VI) suivante :



dans lesquelles :

- Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

➤ R_{12} , R_6 représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes.

25 ➤ Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou

➤ Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire.

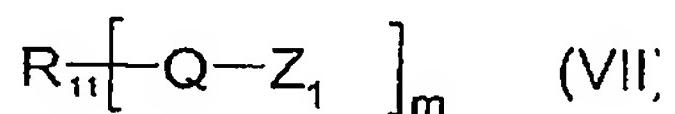
Par acide carboxylique, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que
30 les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés

Des procédés d'obtention de ces polyamides étoiles sont décrits dans les brevets FR 2.743.077 et FR 2.779.730. Ces procédés conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires étoiles, en mélange avec éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires.

5 Ce polyamide étoile peut également être obtenu par mélange en fondu, par exemple dans un système de mélange à vis sans fin, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides, et d'un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine ou acide carboxylique. Le polyamide est par exemple du polyamide 6.

10 De tels procédés d'obtention sont décrits dans les brevets EP 0.682.070 et EP 0.672.703.

Les composés multifonctionnels, monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoile ou H du premier objet de l'invention, peuvent être choisis parmi les composés présentant une structure arborescente ou dendritique. Ils peuvent 15 également être choisis parmi les composés représentés par la formule (VII) :



dans laquelle :

- R₁₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Q est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- Z₁ représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, le radical R₁₁ est soit un radical 25 cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyle, soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autres radicaux R₁₁ convenables pour l'invention on peut citer, à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène 30 compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical tétravalent de l'EDTA (acide éthylenediaminetetraacétique), ces radicaux étant également utilisés dans l'industrie de la

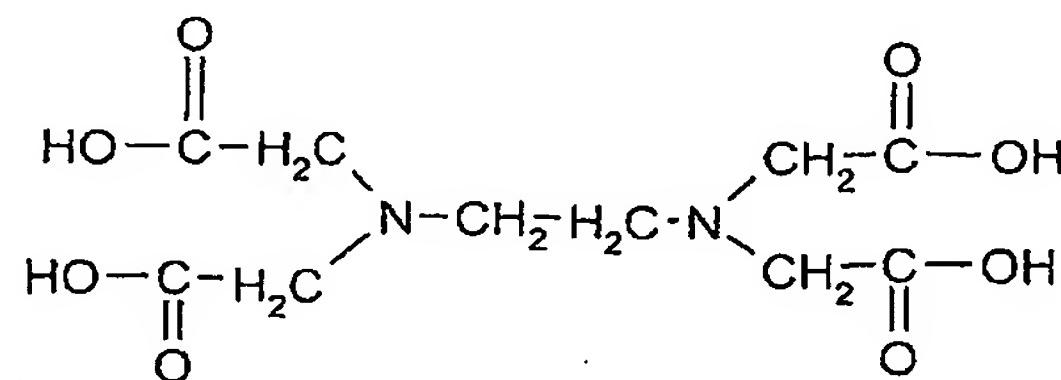
cyclohexadinonyle, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Le radical Q est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle, ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

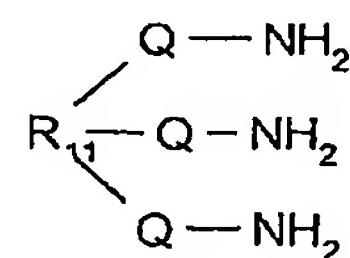
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le nombre m est supérieur ou égal à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole Z_1 est une fonction capable de former une fonction amide.

A titre d'exemple de composés polyfonctionnels, on peut citer la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le diaminopropane - N,N,N',N' acide tétraacétique de formule suivante :



ou les composés provenant de la réaction du triméthylol propane ou du glycérol avec l'oxyde de propylène et amination des groupes hydroxyles terminaux. Ces derniers composés sont commercialisés sous le nom commercial JEFFAMINES T® par la société HUNTSMAN, et ont comme formule générale :



20

Dans laquelle :

- R_{11} représente un radical 1,1,1-triyle propane, ou 1,2,3-triyle propane,
- Q représente un radical polyoxyéthylénique.

Des exemples de composés multifonctionnels pouvant convenir sont notamment cités dans le brevet US 5346984, dans le brevet US 5959069, dans la demande de brevet WO9635739, dans le brevet EP 672703.

On cite plus particulièrement les nitrilotrialkylamines, en particulier la nitrilotriéthylamine, les dialkylènetriamines, en particulier la diéthylènetriamine, les



trialkylènetétramines et tétraalkylènepentamines, l'alkylène étant de préférence l'éthylène, la 4-aminoéthyle-1,8,octanediamine.

On cite aussi les dendrimères de formule :



5 dans laquelle

R^{10} est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^7$ où

R^7 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^8$ où

R^8 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NR^9$ où

R^9 est un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NH_2$,

10 n étant un entier compris entre 2 et 6

x étant un entier compris entre 2 et 14.

n est de préférence un entier égal à 3 ou 4, en particulier 3, et x est de préférence un entier compris entre 2 et 6 bornes incluses, de préférence compris entre 2 et 4 bornes incluses, en particulier égal à 2. Chaque radical R^{10} peut être choisi indépendamment des autres. Le radical R^{10} est de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement $-(CH_2)_n-NH_2$.

On cite aussi les composés multifonctionnels présentant 3 à 10 groupements acide carboxylique, de préférence 3 ou 4. Parmi ceux-ci, on préfère les composés présentant un cycle aromatique et/ou hétérocyclique, par exemple des radicaux benzyle, naphtyle, 20 anthracényle, biphenyle et triphényle, ou les hétérocycles comme les pyridine, bipyridine, pyrrole, indole, furane, thiophène, purine, quinoléine, phénanthrène, porphyrine, phthalocyanine et naphtalocyanine. On préfère tout particulièrement l'acide 3,5,3',5'-biphenyltétracarboxylique, les acides dérivés de la phthalocyanine et de la naphtalocyanine, l'acide 3,5,3',5'-biphenyltétracarboxylique, l'acide 1,3,5,7-naphthalènetétracarboxylique, l'acide 2,4,6-pyridinetricarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-bipyridyltétracarboxylique, l'acide 3,5,3',5'-benzophénonetétracarboxylique, l'acide 1,3,6,8-acridinetétracarboxylique, plus 25 particulièrement encore l'acide trimésique et l'acide 1,2,4,5-benzènetétracarboxylique.

On cite aussi, les composés multifonctionnels dont le cœur est un hétérocycle présentant un point de symétrie, comme les 1,3,5-triazines, 1,4-diazines, la mélamine, les 30 composés dérivés de la 2,3,5,6-tétraéthylpipérazine, des 1,4-pipérazines, des tétrathiafulvalénées. On cite plus particulièrement l'acide 2,4,8-triaminocaproïque-1,3,5,7-acide (TACTA).

Selon un mode préférentiel de réalisation, les composés multifonctionnels sont choisis parmi la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoiles ou H de l'invention peut comporter d'autres composés, tels que des limitateurs de chaînes, des catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques, des matifiants.

Dans ce second mode de réalisation de l'invention, la composition comprend comme composants essentiels un polymère thermoplastique usuel tel qu'un polyamide, polyester, et un additif conducteur tel que décrit ci-dessus. La concentration pondérale de cet additif dans la composition est avantageusement comprise entre 0,5 et 5% en poids de la composition.

Comme polymères thermoplastiques convenables, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolyamides, le polyamide 12, le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, le polybutylène glycol, leurs mélanges et copolymères.

Comme indiqué précédemment pour le premier mode de réalisation, la composition peut comprendre d'autres composants usuellement utilisés dans la fabrication des fils ou fibres tels que les additifs de stabilisation chaleur, les additifs pour améliorer la tenue du polymère au vieillissement tels que les additifs anti-UV, les pigments, les colorants, les matifiants, les nucléants.

Les articles non tissés formés à partir des compositions en polymères thermoplastiques sont produits par un procédé classique consistant à extruder la composition polymérique fondu à travers une ou plusieurs filières pour former un ensemble de filaments. De tels procédés sont notamment décrits dans les brevets américains 3968307; 4052146, 4406850, 4424257, 4424258, 4830904, 5534339, 5783503, 5895710, 6074590 et 6207276. Les filaments sont étirés pneumatiquement et déposés sur une surface collective pour former une nappe. La liaison des filaments de la nappe est réalisée par tous moyen connus.

Avec les compositions de l'invention, les filaments sortant des filières restent parallèles entre eux et peuvent être déposés après étirage sur la surface de manière homogène et avec une distribution régulière. En effet, on n'observe aucune répulsion entre les filaments et donc aucune déviation de la direction de défilement des filaments.

Selon l'invention, les filaments peuvent présenter des formes de section très variées.



En outre, il est possible, sans sortir du cadre de l'invention, de réaliser des filaments en différents polymères thermoplastiques, notamment des filaments bicomposants. Dans ce cas, l'un des polymères thermoplastiques doit être un polymère à caractère conducteur conforme à l'invention.

5

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration uniquement et sans aucun caractère limitatif et au vu de la figure unique qui représente le dispositif pour déterminer la conductivité volumique des fils.

10 Exemples 1

Ex 1a comparatif

La fabrication d'un polyamide PA 6,6 est réalisée en ajoutant dans un réacteur de polymérisation 3149 g de Sel Nylon sec (sel obtenu par réaction stoechiométrique entre une molécule d'acide adipique et une molécule d'hexaméthylène diamine) dans 2941 g d'eau avec 0,21 g de poudre d'acétate de cuivre monohydraté pur, 7,56 g de poudre de bromure de potassium à 99,5 % de pureté en poids, 3,96 g d'acide phénylphosphonique à 98 % de pureté en poids.

Ce mélange réactionnel est chauffé jusqu'à 112°C : la pression autogène de 1,2 bar absolu est ensuite régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de concentration jusqu'à l'obtention d'une température de 120°C.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 215°C sans distillation d'eau. A cette température, la pression autogène atteint une valeur de 17,5 bar absolus et est régulée à cette valeur par distillation d'eau pendant une phase de distillation sous pression jusqu'à l'obtention d'une température de 230°C. Lorsque la température du mélange réactionnel atteint une valeur de 220°C pendant cette phase de distillation sous pression, on ajoute 13,6 g d'une suspension aqueuse de dioxyde de titane à 5 % en poids.

Lorsque la température de 230°C est atteinte, la pression est diminuée jusqu'à la pression atmosphérique pendant une phase de décompression au terme de laquelle la température du mélange réactionnel atteint la valeur de 275°C .

30 Le mélange réactionnel est maintenu à 275°C en phase de finition pendant 10 minutes : le polymère est ensuite coulé sous forme d'un long filtreddi et granule par coupe des jetées.

Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 76 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme (50/50 en volume).

5 **Ex 1b**

La fabrication d'un copolyamide conducteur conforme au premier mode de réalisation de l'invention est réalisée en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1a en ajoutant en plus, 3,57 g de poudre d'acide adipique pur au mélange initial de Sel Nylon et 77,59 g d'une solution aqueuse de JEFFAMINE ED 2003 ou XTJ – 502 à 70 % en poids lorsque la 10 température du mélange réactionnel atteint une valeur de 260°C pendant la phase de décompression. Par ailleurs, la durée de la phase de finition est de 45 minutes.

L'indice de viscosité du copolymère obtenu déterminé selon la méthode décrite à l'exemple 1a est de 139 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 43 et 77 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant 15 trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère B obtenu contient 2% en poids d'unités récurrentes correspondant à la formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE

Ex 1c

20 Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 1b en introduisant dans ce cas 8,93 g de poudre d'acide adipique pur et 193,98 g d'une solution aqueuse de Jeffamine ED 2003 XTJ – 502 à 20 % en poids.

L'indice de viscosité du polymère est de 125 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 50 et 85 meq/kg par potentiométrie en milieu 25 solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

Le copolymère C obtenu contient 5 % en poids d'unités récurrentes correspondant à la formule générale III c'est à dire aux monomères JEFFAMINE



Exemples 2

Ex 2a synthèse de l'additif conducteur

5

La réaction est effectuée dans un autoclave de 7,5 litres. 1116,0 g d'epsilon-caprolactame (9,86 mol), 57,6 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,27 mol), 1826,4g de JEFFAMINE® M2070 (0,82 mol), 1,9 g d'ULTRANOX® 236 et 3,5 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux sont introduits dans le réacteur.

10 L'autoclave est purgé avec de l'azote sec. Le réacteur est maintenu sous un léger balayage d'azote sec.

La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 20°C à 200°C. La température du milieu réactionnel est ensuite portée à 250°C. Cette température est alors maintenue jusqu'à la fin de la réaction. Après 1 heure de palier dans ces conditions, le système est 15 progressivement mis sous vide pour atteindre une pression de 5 mbar, puis maintenu sous vide pendant une heure supplémentaire. Le polymère est coulé hors du réacteur dans un moule.

L'analyse thermique différentielle montre que le polymère obtenu présente un pic de fusion à 205°C.

20 La caractérisation en chromatographie d'exclusion stérique (éluant : diméthylacétamide/0,1% LiBr) permet de déterminer la masse moléculaire en poids M_w et en nombre M_n du polymère (masses exprimées par rapport à des étalons polystyrène):

$$M_w = 15\ 520 \text{ g/mol}$$

$$M_n = 10\ 960 \text{ g/mol.}$$

25 Les dosages de groupements terminaux montrent une teneur en fonctions acide résiduelles de 16,8 méq/kg et en amine de 1,9 méq/kg.

La RMN ¹H (Bruker 300MHz) d'une solution dans un mélange 1/1 masse d'acide trifluoroacétique deutéré et de chloroforme deutéré montre une teneur résiduelle en caprolactame nulle (non détectable) et un degré de polycondensation moyen du bloc PA6

30 de 8,4 par branches de l'étoile.

Ex 2b

Le mode opératoire décrit à l'exemple 1b est reproduit. Toutefois, l'acide adipique pur en poudre n'est pas introduit. Par ailleurs, en lieu et place de la solution de Jeffamine ED 2003, on introduit dans ce cas 271,2 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids de l'additif conducteur préparé selon l'exemple 2a. Le temps de finition est de 15 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 149 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 39 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

- 10 La composition D ainsi préparée contient 2% en poids d'additif conducteur.

Ex 2c

Le procédé de fabrication est reproduit de façon identique à l'exemple 2b en introduisant dans ce cas 678 g d'une solution aqueuse à 20 % en poids d'additif conducteur fabriqué 15 selon l'exemple 2a. Le temps de finition est limité de 10 minutes.

L'indice de viscosité de la composition ainsi obtenue et donc du polymère thermoplastique contenu dans la composition, déterminé selon la méthode indiquée précédemment est de 152 ml/g. Les groupements terminaux amines et acides sont respectivement mesurés à 40 et 71 meq/kg par potentiométrie en milieu solvant trifluoroéthanol/chloroforme.

- 20 La composition E ainsi préparée contient 5% en poids d'additif conducteur.

Exemple 3

Les compositions ou polymères A, B, C, D, E fabriqués aux exemples 1a, 1b, 1c, 2b et 2c sont respectivement séchés puis refondus à 295°C et extrudés à travers une filière à une 25 vitesse de 450 m/min et un débit massique de 430 g/h pour former des filaments de titre 12 dtex et rassemblés pour former des fils comprenant 14 filaments. Les fils sont étirés sur un banc d'étirage selon un rapport d'étirage égal à 3,5 pour conduire respectivement aux fils notés 3a, 3b, 3c, 3d et 3e.

- 30 La conductivité volumique de ces fils est mesurée suivant le protocole suivant :

La mesure de Conductivité Volumique de fils textiles s'effectue selon la méthode de mesure dite '2 points'. Plusieurs fils sont disposés en parallèle sur une longueur donnée entre des plots conducteurs selon le schéma représenté à la figure 1 annexé.



La mesure est effectuée entre deux plots 1 en acier distants de 20 mm. Le nombre d'aller retour des fils est généralement de 5, soit 10 rangées de fils au total (ce qui correspond exactement à 100 filaments, 1 fil étant constitué de 10 filaments élémentaires). Au préalable, la mesure du diamètre du fil étudié est effectuée à l'aide 5 d'une binoculaire, sa longueur exacte étant mesurée au pied à coulisse.

Les mesures sont effectuées sur un conductimètre KEITHLEY 617, avec une tension appliquée de 100 Volts, dans des conditions de température de 20°C et d'humidité relative de 50%.

10

La résistance électrique volumique est obtenue en lecture directe sur l'appareil.

La **Résistivité Volumique** ρ (unité : $\Omega \cdot \text{cm}$) est déduite de la mesure précédente en appliquant la relation suivante :

15

$$\rho = \frac{R \cdot \pi \cdot d^2 \cdot n}{4 \cdot e}$$

Où : R = Résistance électrique volumique (Ω)

20

d = Diamètre du fil (cm)

n = Nombre total de fils

e = distance entre les plots (cm)

25

Enfin, la **Conductivité Volumique** σ (unité : $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est exactement l'inverse de la Résistivité Volumique.

30

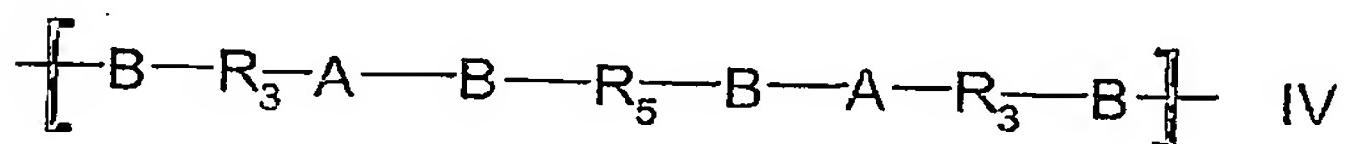
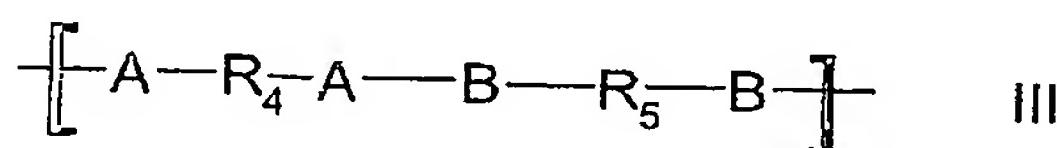
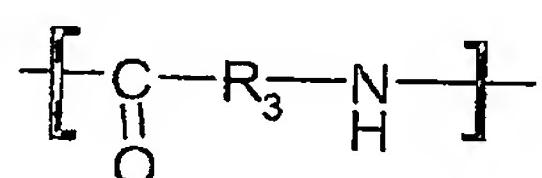
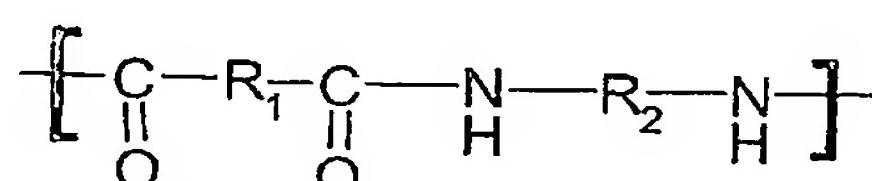
Les valeurs de conductivité volumique trouvées pour ces différents fils sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Composition	FIL	CONDUCTIVITE VOLUMIQUE (S/cm)
A	3a	$0,1.10^{-9}$
B	3b	$1,6.10^{-9}$
C	3c	$19,5.10^{-9}$
D	3d	$1,5.10^{-9}$
E	3e	$1,8.10^{-9}$

Lorsqu'ils sont filés par un procédé de filage/étirage direct par aspiration pneumatique pour la fabrication de nappes non tissées, les polymères B et E permettent d'obtenir un comportement satisfaisant des filaments par comparaison avec un comportement de répulsion des filaments obtenu par filage du polymère A pendant l'étape de dépose des filaments en nappe sur une surface support, après le dispositif d'étirage pneumatique.

Revendications

- 5 1. Procédé de fabrication de surface non-tissées par filage direct en fondu de filaments d'une composition à base de polymères thermoplastiques comprenant une alimentation de la composition dans une pluralité de filières comprenant chacune plusieurs orifices de filage, une alimentation des filaments dans un dispositif d'étirage pneumatique et une étape de mise en nappe des filaments obtenus, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques alimentée dans les filières présente une conductivité électrique volumique supérieure ou égale à 1.10^{-9} S/cm.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique de la composition est un copolyamide comprenant des unités récurrentes répondant aux formules générales suivantes :



Dans lesquelles :

- 20 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$ différents ou identiques représentant des chaînes hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques ou mixtes de composition de 2 à 10 atomes de carbone.

A et B représente les groupements CO, NH ou O, quand A représente CO, B représente NH ou O et inversement

Et en ce que le polymère comprend au moins l'une des unités récurrentes I ou II et au moins une des unités récurrentes III ou IV.

5

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composition à base de polymères thermoplastiques comprend un additif conducteur constitué par au moins :
 - Un bloc thermoplastique et
 - Au moins un bloc polyoxyalkylène

10

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'additif conducteur comprend:
 - Au moins un bloc polymère thermoplastique formé par :
 - Une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques

et/ou

Une chaîne macromoléculaire linéaire comprenant un cœur difonctionnel et au moins un segment de polymère thermoplastique relié au cœur et

20

- Au moins un bloc polyoxyalkylène relié à au moins une partie des extrémités réactives du bloc de polymère thermoplastique

25

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la liaison entre les blocs de polymère thermoplastique sont :

- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène

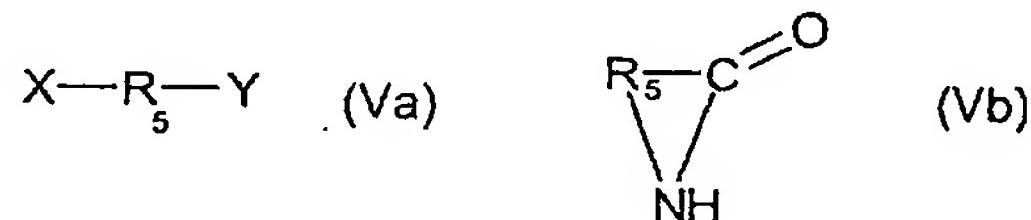
et/ou

- Au moins une extrémité libre de la chaîne macromoléculaire linéaire, choisie parmi les extrémités de segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur difonctionnel, est reliée à un bloc de polyoxyde d'alkylène ; les deux extrémités libres de la chaîne macromoléculaire linéaire étant reliées à des blocs

de polyoxyde d'alkylène lorsque le bloc de polymère thermoplastique comprend des chaînes macromoléculaires uniquement de type linéaire

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire étoile est un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- des monomères de formules générales (Va) et/ou (Vb) suivantes :



10

- le cas échéant des monomères de formule générale (VI) suivante :



15 dans lesquelles :

Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel

R₅, R₆ représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou 20 aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou

Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

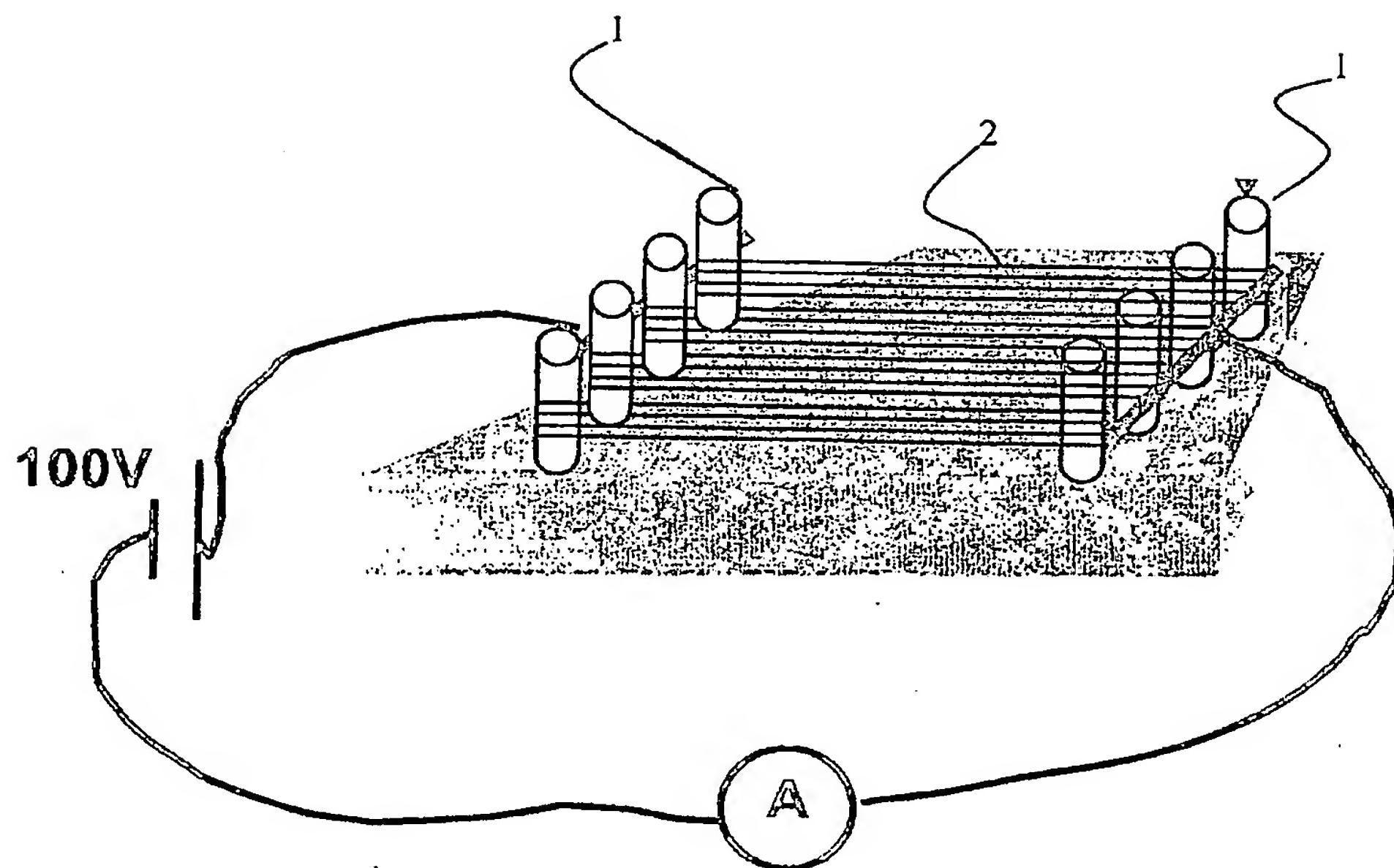
7. Procédé selon l'une des revendications 1 et 3 à 6, caractérisé en ce que la concentration pondérale en additif conducteur dans la composition est comprise entre 0,5 % et 5 % en poids de la composition.

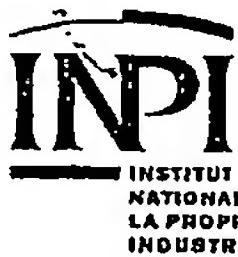
8. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration pondérale d'unités récurrentes de formule III ou/et IV est comprise entre 0,5 et 5 % en poids de polymère conducteur.
9. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 8, caractérisé en ce que les unités récurrentes de formule III et IV proviennent de la réaction entre un monomère polyoxyalkylène comprenant deux fonctions terminales réactives avec un monomère diacide ou un lactame.
5
10. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 8 ou 9, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule I est obtenue par réaction entre un diacide choisi dans le groupe comprenant l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, l'acide dodécanoïque ou leurs mélanges, et une diamine choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la 2-méthyl pentaméthylène diamine, la métaxylylène diamine.
10
15
11. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que l'unité récurrente de formule II est obtenu par polycondensation de lactames ou aminoacides choisis dans le groupe comprenant le caprolactame, l'acide aminoundécanoïque, l'acide aminododécanoïque .



FIG 1

5





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2..

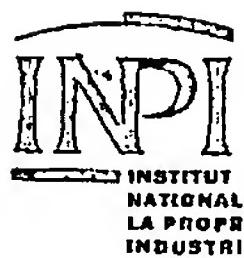
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	ORA/JPE/R 04009		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	04 00606		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de surfaces non tissées			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 SAINT-FONS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BORGES	
Prénoms		Bertrand	
Adresse	Rue	39, rue du Lieutenant Colonel Prévost	
	Code postal et ville	69006	Lyon
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		DURAND	
Prénoms		Roland	
Adresse	Rue	335 rue Garibaldi	
	Code postal et ville	69007	Lyon
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		HELT	
Prénoms		Matthieu	
Adresse	Rue	8, rue du Perron	
	Code postal et ville	69600	Oullins
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean-Pierre ESSON 27-04-2004			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2 / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>	ORA/JPE/R 04009
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	04 00606
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de surfaces non tissées	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES
Avenue Ramboz BP 33
69192 SAINT-FONS

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

Nom		VERGELATI	
Prénoms		Caroll	
Adresse	Rue	Lieu-dit " Villeneuve "	
	Code postal et ville	38118	Saint Baudille de la Tou
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

DU (DES) INVENTEUR(S)

DU (DES) EXPLOITEUR(S)

DU (DES) CONCEPTEUR(S)